

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-060679

(43)Date of publication of application : 07.03.1989

(51)Int.Cl.

C09J 3/16  
C09J 3/16  
H01L 21/60  
H05K 3/34

(21)Application number : 62-216116

(71)Applicant : SHINKO KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 28.08.1987

(72)Inventor : MURAKAMI YOSHIAKI  
TOYODA KATSUTOSHI  
SAKAI KIYONORI

(54) ADHESIVE COMPOSITION FOR BONDING ELECTRONIC COMPONENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having excellent adhesion, heat resistance during soldering, electrical characteristics, etc., by blending a specific epoxy resin with a carboxyl-contg. acrylonitrile copolymer, a curing promotor and a curing agent at specified wt. ratio.

CONSTITUTION: 100pts.wt. at least one epoxy resin (A) having an epoxy equivalent of 250W1,200g/eq and selected from bisphenol A epoxy resins, o-cresolic novolak epoxy resins, polyphenolic epoxy resins and products of a reaction of an epoxy resin with a butadiene-acrylonitrile copolymer having carboxyl groups at both terminals is mixed with 50W300pts.wt. carboxyl-contg. acrylonitrile copolymer (B) (e.g., Nipol which is a trade name of a product of Nippon Zeon Co., Ltd.), 0.5W5pts.wt. tertiary amine or imidazole compd. (C) (e.g., 2-ethyl-4-methylimidazole), and a curing agent for the epoxy resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

DERWENT-ACC-NO: 1989-112322

DERWENT-WEEK: 198915

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive compsn. for electronic parts- contains one or more epoxy! resins, carboxylcontg. acrylonitrile! copolymer, teramine8s) or imidazole(s) and hardener

PATENT-ASSIGNEE: SHINKO KAGAKU KOGYO KK[SHIA]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0216116 (August 28, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 01060679 A	March 7, 1989	N/A	007	N/A
JP 95021134 B2	March 8, 1995	N/A	006	C09J 163/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 01060679A	N/A	1987JP0216116	August 28, 1987
JP 95021134B2	N/A	1987JP0216116	August 28, 1987
JP 95021134B2	Based on	JP 1060679	N/A

INT-CL (IPC): C09J003/16, C09J163/00 , H01L021/60 , H05K003/34

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01060679A

BASIC-ABSTRACT:

The compsn. comprises (A) epoxy resin having 2501200 g/eq. epoxy equiv., of one or more of bisphenol A type epoxy resin, O-cresol-novolak type epoxy resin, polyphenol type epoxy resin or reactant of butadieneacrylonitrile copolymer having carboxyl gps. on the both ends with epoxy resin, (B) acrylonitrile copolymer contg. carboxyl gps., (C) teramines or imidazoles and (D) hardener for epoxy resin, in the ratio of 100 pts.wt. (A), 50300 pts.wt. (B) and 0.5-5.0 pts.wt. (C).

USE/ADVANTAGE - Useful for adhering flexible carrier film with electronic parts and metallic conductors with other adherends. The adhesive after cure has improved heat resistivity, resistance against chemical reagents and low elasticity and electric properties.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ADHESIVE COMPOSITION ELECTRONIC PART CONTAIN ONE MORE POLYEPOXIDE RESIN CARBOXYL CONTAIN POLYACRYLONITRILE COPOLYMER TER IMIDAZOLE HARDEN

DERWENT-CLASS: A18 A21 A81 G03 L03 U11 V04

CPI-CODES: A05-A01B1; A05-A01E3; A05-A02; A08-D01; A10-E01; A12-A05C; A12-E01; G03-B02E2; L03-H04E9; L03-J; L04-C17D; L04-F01;

EPI-CODES: U11-F02A; V04-R04; V04-V01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0437U; 0472U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0020 0034 0036 0037 0218 0231 0376 0377 3170 0405 1095 1096 1282 3183 3184 1285 1359 136 1369 1373 1383 1517 1601 1999 2002 2014 2020 2022 2285 2296 2301 2318 2336 2378 2488 2507 2513 2600 2607 2628 3252 2682 2718 2726

AN 1989:575701 CAPLUS  
 DN 111:175701  
 ED Entered STN: 10 Nov 1989  
 TI Epoxy resin compositions as adhesives for electronic parts  
 IN Murakami, Yoshiaki; Toyoda, Katsutoshi; Sakai, Kyonori  
 PA Shinko Kagaku Kogyo K. K., Fukui, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.  
 CODEN: JKXXAF

DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C09J003-16  
 ICS C09J003-16; H01L021-60; H05K003-34  
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 01060679	A2	19890307	JP 1987-216116	19870828 <--
	JP 07021134	B4	19950308		
PRAI	JP 1987-216116		19870828		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 01060679	ICM	C09J003-16
	ICS	C09J003-16; H01L021-60; H05K003-34
	IPCI	C09J0003-16 [ICM,4]; C09J0003-16 [ICS,4]; H01L0021-60 [ICS,4]; H05K0003-34 [ICS,4]
	ECLA	H05K003/30C2

AB Chemical- and heat-resistant compns. for the title use comprise (A) 100 parts epoxy resins [epoxy equiv (E) 250-1200 g/equiv] selected from bisphenol A epoxy resin, o-cresol novolak epoxy resin, polyphenol-type epoxy resin, and/or reaction products of epoxy resins and CO<sub>2</sub>H-terminated acrylonitrile-butadiene copolymers, (B) 50-300 parts CO<sub>2</sub>H-containing acrylonitrile copolymers, (C) 0.5-5.0 parts tertiary amines or imidazoles, and (D) epoxy resin hardeners. Thus Epikote 828 (E 190 g/equiv) 50, Epikote 1001 (E 475 g/equiv) 50, Nipol 1072 150, PhCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (I) 1.5, and 4,4'-diaminodiphenyl sulfone 26 parts were dissolved in MEK to give an adhesive composition. Then, a 50-μm Kapton 200H film and 35-μm Cu foil were laminated with a 20-μm film prepared from the adhesive composition in between and cured 21 h at 60-150° to give a test piece showing adhesive strength 2.1 kg/cm, tensile modulus 34 kg/mm<sup>2</sup>, no curling, and good solder heat resistance, vs., 1.1, 34, no curling, and poor, resp., without I.

ST epoxy resin adhesive electronic part; acrylonitrile copolymer epoxy adhesive; solder heat resistance epoxy adhesive; chem resistance epoxy resin adhesive; diaminodiphenyl sulfone epoxy adhesive; tertiary amine crosslinking catalyst epoxy; methylbenzylamine crosslinking catalyst epoxy adhesive

IT Electronics  
 (parts for, adhesives for, epoxy resin-carboxy containing acrylonitrile copolymer compns. as)

IT Chemically resistant materials  
 (adhesives, heat-resistant, blends of epoxy resins and carboxy-containing acrylonitrile polymers, for electronic parts)

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (bisphenol A-based, adhesives, chemical- and heat-resistant, containing carboxy group-containing acrylonitrile copolymers, for electronic parts)

IT Adhesives  
 (chemical- and heat-resistant, blends of epoxy resins and carboxy-containing acrylonitrile polymers, for electronic parts)

IT Phenolic resins, uses and miscellaneous  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (epoxy, novolak, adhesives, chemical- and heat-resistant, containing

carboxy-containing acrylonitrile copolymers, for electronic parts)

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (phenolic, novolak, adhesives, chemical- and heat-resistant, containing  
 carboxy-containing acrylonitrile copolymers, for electronic parts)

IT 123136-92-5, Acrylonitrile-butadiene-4,4'-diaminodiphenyl sulfone-Epikote  
 828-methacrylic acid copolymer 123136-93-6, Acrylonitrile-butadiene-DER  
 542-dicyandiamide-Epikote 828-methacrylic acid copolymer 123136-94-7,  
 Acrylonitrile-butadiene-4,4'-diaminodiphenyl sulfone-Epikote  
 828-methacrylic acid-Sumiepoxy ESCN 220HH copolymer 123157-25-5,  
 Acrylonitrile-butadiene-4,4'-diaminodiphenyl sulfone-Epikote 1031-Epikote  
 828-methacrylic acid copolymer 123362-00-5  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (adhesives, chemical- and heat-resistant, containing tertiary amine or  
 imidazole crosslinking catalysts, for electronic parts)

IT 90-72-2, 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol 103-83-3,  
 Benzyldimethylamine 931-36-2, 2-Ethyl-4-methylimidazole 23996-25-0  
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
 (catalysts, for crosslinking of epoxy resins with carboxy group-containing  
 acrylonitrile copolymers, for adhesives for electronic parts)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-60679

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 J 3/16

H 01 L 21/60

H 05 K 3/34

識別記号

JFP

JFL

庁内整理番号

A-7038-4J

B-7038-4J

Z-6918-5F

G-6736-5F

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 電子部品接着用接着剤組成物

⑮ 特 願 昭62-216116

⑯ 出 願 昭62(1987)8月28日

⑰ 発 明 者 村 上 吉 昭 福井県福井市二の宮2丁目7番1号 新興化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 豊 田 勝 利 福井県福井市二の宮2丁目7番1号 新興化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 酒 井 清 憲 福井県福井市二の宮2丁目7番1号 新興化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 新興化学工業株式会社 福井県福井市二の宮2丁目7番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 澤 喜代治

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子部品接着用接着剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記成分[A]~[D]

[A]ビスフェノールA型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂又は両末端にカルボキシル基を有すブタジエン-アクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物の単独或いは二種以上を混合して得られるエポキシ当量250~1200g/eqのエポキシ樹脂、

[B]カルボキシル基を含有するアクリロニトリル共重合体、

[C]第三アミン類又はイミダゾール化合物、

[D]エポキシ樹脂硬化剤、

より構成され、上記[A]のエポキシ樹脂100重量部に対して、上記[B]のアクリロニトリル共重合体が50~300重量部、上記[C]の第三アミン類又はイミダゾール化合物が0.5~5.0重

量部であることを特徴とする電子部品接着用接着剤組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(a) 産業上の利用分野

本発明はテープ状又はフィルム状の可撓性絶縁フィルム(フレキシブルキャリアフィルム等)と電子部品との接着や金属導体を被着体に貼合わせるための接着剤層(接着性フィルム)を形成するために用いられる電子部品接着用接着剤組成物に関するものである。

(b) 従来の技術

キャリアテープやプリント基板等の電子部品接着用の接着剤には、絶縁基体と電子部品との接着性及び、半田耐熱性、電気特性、耐薬品性、寸法安定性等が要求されている。

この種の接着剤として、共重合ナイロン変性エポキシ樹脂系接着剤、フェノールブチラール系接着剤、変性ポリエステル系接着剤、アクリル系接着剤又はニトリルゴム変性エポキシ樹脂系接着剤に、無機質充填剤を3重量%以上添加して成形し

た接着性のフィルムが開示されている(特開昭55-63857号公報)。

(c) 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、この接着性フィルムは以下に述べる欠点を有しており、そのため使用範囲が限られている。

即ち、絶縁基体の厚さが75 $\mu$ m未満の場合、接着性フィルムを加熱硬化すると、該フィルムの硬化物の引張り弾性率が高いため、カールして精度の高い配線パターンを形成できない。

又、上記接着性フィルムにおいて、共重合ナイロン変性エポキシ樹脂系接着剤で形成したものは吸湿しやすく半田耐熱性が劣るうえ、その成分中の共重合ナイロンがめっき液を汚染することがある。

更に、フェノールブチラール系接着剤やポリエステル系接着剤はいずれも吸湿しやすく半田耐熱性が劣るのであり、一方、アクリル系接着剤やニトリルゴム変性エポキシ樹脂系接着剤はいずれも接着性が劣っている。

[D] エポキシ樹脂硬化剤、

より構成され、上記[A]のエポキシ樹脂100重量部に対して、上記[B]のアクリロニトリル共重合体が50~300重量部、上記[C]の第三アミン類又はイミダゾール化合物が0.5~5.0重量部であることを特徴とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂又は両末端にカルボキシル基を含有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物の単独或いは二種以上を混合して得られるエポキシ当量250~1200g/eqのエポキシ樹脂が挙げられる。

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂[A]としては、エポキシ当量が180~1200g/eqのものが挙げられるのであり、その市販品の例としては、エピコート828、エピコート1001(共に油化シェルエポキシ社製)、DER542(デウ

(d) 問題点を解決するための手段

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂とアクリロニトリル共重合体と第三アミン類又はイミダゾール化合物及びエポキシ樹脂硬化剤をある特定の割合で配合して成る接着剤組成物は接着性、半田耐熱性及び電気特性等の諸特性が極めて優れることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明の電子部品接着用接着剤組成物は、下記成分[A]~[D]

[A]ビスフェノールA型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂又は両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物の単独或いは二種以上を混合して得られるエポキシ当量250~1200g/eqのエポキシ樹脂、

[B]カルボキシル基を含有するアクリロニトリル共重合体、

[C]第三アミン類又はイミダゾール化合物、

ケミカル社製)等がある。

上記オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が190~230g/eqのものが挙げられるのであり、その市販品の例としては、スミエポキシESCN-195×HH、スミエポキシESCN-220HH(共に住友化学工業社製)等がある。

上記ポリフェノール型エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が200~220g/eqのものが挙げられるのであり、その市販品の例としては、エピコート1031(油化シェルエポキシ社製)等がある。

又、両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物としては、エポキシ当量が500~1500g/eqのものが挙げられるのであり、その市販品の例としては、エボミックSR-35(三井石油化学社製)等がある。

本発明では、これらのエポキシ樹脂を単独又は二種以上混合してエポキシ当量が250~120

0 g/eq の範囲に調整したものが用いられる。

エポキシ当量が、250 g/eq 未満になると接着剤組成物の硬化後の硬化物が脆くなり接着力が低下するのであり、一方、エポキシ当量が1200 g/eq を超えるとカルボキシル基を含有するアクリロニトリル共重合体との溶液状態での相溶性が悪くなり、均一な組成物が得られないので好ましくないのである。

又、本発明に用いられるカルボキシル基を含有するアクリロニトリル共重合体[B]としては、アクリロニトリル含有率が20～50重量%、カルボキシル基量が水酸価1～100 KOH eq/gのNBRであり、その市販品の例としては、Nipol 1072 (日本ゼオン社製)等がある。

そして、この[B]の配合割合は、上記エポキシ樹脂[A]100重量部に對し、50～300重量部の範囲とするのが好ましく、この配合割合が、50重量部未満になると、接着剤組成物の硬化後の硬化物の引張り弾性率が75 kg/cm<sup>2</sup> を超えるので、引張り弾性率が1000 kg/cm<sup>2</sup> 以下の絶

上記[C]の配合割合が、0.5重量部未満ではその効果が生じないのであり、一方、5.0部を超えると接着剤の濡れ性が低下したり、ブリブレイク状態の保存性が悪くなるので好ましくない。

更に、本発明に用いられるエポキシ樹脂硬化剤[D]としては、通常、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられるものであれば特に限定されるものではなく、例えばグリオキサール、酸無水物、各種アミン類、イソシアネート系化合物、ポリエステルアミド樹脂、イミダゾール化合物、ジシアンジアミド、アミンの三フッ化ホウ素コンプレックス等が挙げられる。

この[D]の配合割合は、用いられる当該[D]の種類により大きく異なるのであるが、上述のエポキシ樹脂を硬化させるに十分な量であればよいのである。

従って、本発明の電気部品接着用接着剤組成物は、上記[A]のエポキシ樹脂100重量部に對し、上記[B]のアクリロニトリル共重合体が50～300重量部、上記[C]の第三アミン類又はイ

ミダゾール化合物が25μm以上でカールが発生するのであり、一方、300重量部を超えると耐薬品性が低下し、いずれも好ましくないのである。

更に、本発明に用いられる、第三アミン類又はイミダゾール化合物[C]としては、エポキシ基の重合触媒として用いられ、エポキシ樹脂の硬化促進剤として用いられるものであれば特に限定されるものではないが、この[C]の具体例としては、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

この[C]の配合割合は、上記エポキシ樹脂[A]100重量部に對し0.5～5.0重量部の範囲で添加すると、溶液状態でカルボキシル基を含有するアクリロニトリル共重合体と反応し溶液粘度が上昇し、この組成物で接着したものは第三アミン類又はイミダゾール化合物を添加しないものに比べ、接着力が著しく向上するのである。

ミダゾール化合物が0.5～5.0重量部で、且つ上記[D]のエポキシ樹脂硬化剤から成る。

そして、本発明の電気部品接着用接着剤組成物は、通常溶媒に希釈溶解されて被着体に塗布される。

この溶媒としては、公知のものが使用できるのであり、例えばケトン系溶媒、エーテル系溶媒、塩素化炭化水素系溶媒が挙げられ、これらの溶媒は単独或いは混合して使用することができる。

上記ケトン系溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられるのであり、又、上記エーテル系溶媒では、例えばジオキサソラン、メチルセロソルブ、ジメチルセロソルブ等が挙げられるのであり、更に上記塩素化炭化水素系溶媒では、例えば塩化メチレン、塩化エチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどが挙げられる。

#### (e) 作用

本発明は、上記構成を有し、本発明に用いられるエポキシ樹脂は接着剤組成物の硬化後の硬化物

の耐熱性及び耐薬品性を向上し、又、アクリロニトリル共重合体は接着剥離力の応力緩和及び接着剤組成物の硬化後の硬化物の低弾性率化を実現し、更に、第三アミン類又はイミダゾール化合物は接着力を向上させるのであり、結局、これらが相俟って、接着性、半田耐熱性及び電気特性等の諸特性を向上させる作用を有するのである。

#### (f) 実施例

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

##### 実施例 1

エポキシ樹脂[A]としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂(エポコート 828、エポキシ当量 190 g/eq、油化シェルエポキシ社製)50 重量部、同じくビスフェノール A 型エポキシ樹脂(エポコート 1001、エポキシ当量 475 g/eq、油化シェルエポキシ社製)50 重量部、カルボキシル基を含有するアクリロニトリル共重合体[B]として日本ゼオン社製(商品名 Nipol 1072)150 重量部、第三アミン[C]としてベンジルジメチ

(比較例 2)、シリカ/酸化マグネシウム(重量比 2/1)(比較例 3)、酸化チタン(比較例 4)、アルミナ(比較例 5)を用いる他は比較例 1 と全く同様のものを用いた。

(以下余白)

ルアミン 1.5 重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤[D]として 4,4'-ジアミノジフェニールスルホンを 26.0 重量部から成る組成物をノチルエチルケトン 500 重量部に溶解して均一な溶液とした。

##### 実施例 2～5

第 1 表に示す組成から成る接着剤組成物を用い、実施例 1 と同様の方法で実施例 2～5 の接着剤溶液を作成した。

##### 参考例 1～5

第 2 表に示す組成から成る接着剤組成物を用い、実施例 1 と同様の方法で得たものを参考例とした。

##### 比較例 1

共重合ナイロン/エポキシ系をベース接着剤としてこのベース接着剤に対して無機粉末であるシリカを 10 重量%(溶媒を除いたベース接着剤内容物に対する重量%を示す。)含有し、均一に混合された接着剤を用いた。

##### 比較例 2～5

無機粉末としてシリカに代えて炭酸カルシウム

第 1 表

材 料 名	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
エポキシ樹脂	a	50	50	50	50
	b	50			
	c		50		
	d			50	
	e				50
	f				
アクリロニトリル共重合体	g	150	150	200	250
第三アミン	h	1.5			
	i		2.0		
イミダゾール化合物	j			2.5	
	k				3.0
エポキシ樹脂硬化剤	l	26		36	36
	m		4		4



第2表

材 料 名		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
エポキシ樹脂	a	50	100	50	50	50
	b	50				
	c					
	d			50		
	e				50	
	f					50
アクリロニトリル共重合体	g	150	150	350	30	100
第三アミン	h					
	i		2.0			
イミダゾール化合物	j			2.5		
	k				3.0	7.0
エポキシ樹脂硬化剤	l	26		36	36	
	m		4			4

a : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エピコート 828、エポキシ当量 190 g/eq、油化シェルエポキシ社製)

b : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エピコート 1001、エポキシ当量 475 g/eq、油化シェルエポキシ社製)

c : 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DER 542、エポキシ当量 375 g/eq、ダウケミカル社製)

d : オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (スミエポキシ ESCN-220HH、エポキシ当量 205 g/eq、住友化学工業社製)

e : ポリフェノール型エポキシ樹脂 (エピコート 1031、エポキシ当量 210 g/eq、油化シェルエポキシ社製)

f : ブタジエン-アクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物 (エポミック SR-35、エポキシ当量 985 g/eq、三井石油化学社製)

g : カルボキシル基を含有するアクリロニトリル

共重合体 (Nipol 1072、アクリロニトリル含有率 27%、日本ゼノン社製)

h : ベンジルジメチルアミン

i : 2,4,6-トリリス (ジメチルアミノメチル)フェノール

j : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

k : 1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール

l : 4,4'-ジアミノジフェニールスルホン

m : ジシアンジアミド

上記の各実施例品及び各比較例品更に各参考例品の各特性試験の結果を、第3表及び第4表更に第5表にそれぞれ示す。

(以下余白)

第3表

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
接着硬化条件 注1)	a	b	a	b	a
接着力 kg/cm <sup>2</sup> 注2)	2.1	2.0	2.2	2.3	2.0
引張り弾性率 kg/mm <sup>2</sup> 注3)	34	42	30	28	60
カールの発生 注4)	○	○	○	○	○
半田耐熱性 秒 注5)	120 以上	120 以上	120 以上	120 以上	120 以上
耐薬品性 注6)	○	○	○	○	○

第4表

項 目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
接着硬化条件 注1)	a	b	a	b	a
接着力 kg/cm <sup>2</sup> 注2)	2.2	2.1	2.1	2.0	2.0
引張り弾性率 kg/mm <sup>2</sup> 注3)	88	86	82	85	90
カールの発生 注4)	×	×	×	×	×
半田耐熱性 秒 注5)	10以下	12以下	8以下	2以下	3以下
耐薬品性 注6)	○	○	○	○	○

## 注1) 接着硬化条件

可機性フィルムとしてカプトン200H(ポリイミドフィルム、厚さ50 $\mu$ m、東レデュボン社製)と、金属導体として厚さ35 $\mu$ mの電解銅箔とを第1表に示す各実施例及び各比較例更に第2表に示す各参考例の厚さ20 $\mu$ mの接着剤組成物(フィルム)で、下記の条件で接着した。

[a] ラミネート条件が予備加熱150~160℃で1~2分、ロール温度100~120℃、圧力2~4kg/cm<sup>2</sup>、アフターキュア条件が第1段階60℃で6時間、第2段階80℃で3時間、第3段階110℃で6時間、第4段階150℃で6時間で接着硬化した。

[b] 圧着条件が180℃で、圧力75kg/cm<sup>2</sup>、加圧時間60分、アフターキュア条件が温度190℃で60分で接着硬化した。

## 注2) 接着力

注1)の条件で接着した試料について、50 $\mu$ m/分の引き剥がし速度で銅箔の180度ピール強度を測定した。

第5表

項 目	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
接着硬化条件 注1)	a	b	a	b	a
接着力 kg/cm <sup>2</sup> 注2)	1.1	0.8	1.6	0.7	0.4
引張り弾性率 kg/mm <sup>2</sup> 注3)	34	170	25	265	62
カールの発生 注4)	○	×	○	×	○
半田耐熱性 秒 注5)	60	60	12	60	5
耐薬品性 注6)	○	○	×	○	○

## 注3) 引張り弾性率

厚さ20 $\mu$ mの接着組成物(フィルム)を注1)の条件で硬化した試料について、東洋ボールドウィン社製引張り試験機テンシロンを用い、引張り速度4 $\mu$ m/分で測定した。

## 注4) カールの発生

注1)の条件で接着した試料について、カールの発生状況を観察した。

評価: ○ カールの発生なし

× カールの発生あり

## 注5) 半田耐熱性

注1)の条件で接着した試料について、300 $\pm$ 5℃に保たれた溶融半田に可機性フィルムを上にして浮かべ、試料が異常を生じるまでの時間を測定した。

## 注6) 耐薬品性

注1)の条件で接着した試料について、銅箔をエッチングで除去し常温下で1・1・1-トリクロルエタンに24時間浸漬後引き上げて、接着剤層の変化を観察した。

評価：○ 変化なし

× 膨潤等の変化あり

第3表より明らかなように、本発明の接着剤組成物は耐熱性、耐薬品性に優れているのはもとより、高い接着力を有し、弾性率が低いのでカールがなく75 $\mu$ m未満の厚さの可撓性フィルムにおいても高精度の配線パターンが得られることが認められた。

これに対して、第4表に示すように、各比較例のものはいずれも弾性率が高いのでカールが発生し、しかも共重合ナイロンが吸湿しやすい為、半田耐熱性に劣ることが認められた。

又、第5表より、各参考例に示す接着剤組成物は、充分な接着力、耐熱性、及び耐薬品性が得られないばかりであり、しかもカールが生じ易く高精度の配線パターンを形成することが困難なことが認められた。

(g) 発明の効果

本発明は上記構成を有し、接着剤組成物の主成

分であるエポキシ樹脂として特定のエポキシ樹脂を用いることにより、耐熱性、耐薬品性を保持しながら接着力を高めることができるのであり、又、アクリロニトリル共重合体を所定量添加することにより、当該接着剤組成物の加熱硬化後の硬化物の弾性率が低くなって接着体のカールが発生せず、このため高精度の配線パターンを得ることができるのであり、更に、第三アミン又はイミダゾール化合物の添加により、接着力が著しく向上するなどの効果を有するのである。

特許出願人 新興化学工業株式会社

代理人 弁理士 澤 喜代治

